

DOCKET NO.: 273247US0PCT

1539076
JC17 Rec'd PCT/PTO 15 JUN 2005

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Joerg SCHNEIDER, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HEREWITH

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/EP03/14274

INTERNATIONAL FILING DATE: December 16, 2003

FOR: PREPARATION OF ALKOXYCARBONYLAMINOTRIAZINES

**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**

Commissioner for Patents
Alexandria, Virginia 22313

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

COUNTRY	APPLICATION NO	DAY/MONTH/YEAR
Germany	102 59 672.7	18 December 2002

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/EP03/14274. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.

Surinder Sachar

Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618
Surinder Sachar
Registration No. 34,423

Customer Number

22850

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 08/03)

#2

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D	27 FEB 2004
WIPO	PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 102 59 672.7

Anmeldetag: 18. Dezember 2002

Anmelder/Inhaber: BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen/DE

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von
Alkoxy carbonyl amino-triazinen

IPC: C 07 D 251/70

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

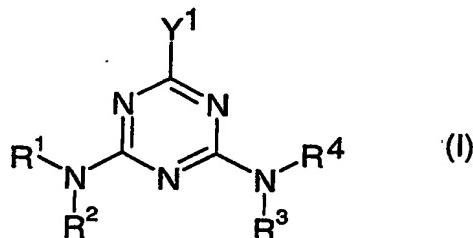
München, den 7. November 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Schmidt C.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Alkoxycarbonylamino-triazinen
 5 der Formel I

10



15

in der

20 Y^1 Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, gegebenenfalls durch
 C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder Halogen substituiertes
 Phenyl oder einen Rest der Formel NR⁵R⁶ und

25

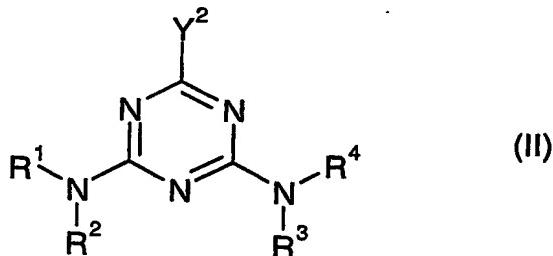
R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 und R^6 unabhängig voneinander jeweils Was-
 serstoff oder einen Rest der Formel COOX oder X, worin
 X für C₁-C₁₃-Alkyl, dessen Kohlenstoffgerüst durch 1 oder
 2 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen und/oder
 25 durch Hydroxy substituiert sein kann, oder C₃-C₆-Alkenyl
 steht, bedeuten,

30

mit der Maßgabe, dass in Formel I mindestens einer der Reste
 R¹ bis R⁴, oder wenn Y¹ für NR⁵R⁶ steht, mindestens einer der
 Reste R¹ bis R⁶ COOX bedeutet,

durch Umsetzung eines Triazins der Formel II

35



40

in der

45

2

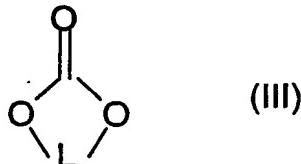
y² Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, Amino oder gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder Halogen substituiertes Phenyl bedeutet, und

5 R¹ bis R⁴ jeweils die obengenannte Bedeutung besitzen,

mit der Maßgabe, dass in Formel II, wenn y² nicht für Amino steht, mindestens einer der Reste R¹ bis R⁴ Wasserstoff bedeutet,

10 mit Kohlensäureestern in Gegenwart eines Alkohols und einer Base, dadurch gekennzeichnet, dass man das Triazin der Formel II mit einem cyclischen Kohlensäureester der Formel III

15



(III)

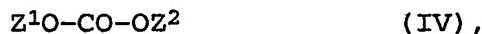
20

in der

L Ethylen, 1,2- oder 1,3-Propylen oder 1,2-, 1,4- 2,3-, oder 1,3-Butylen bedeutet,

25

sowie gegebenenfalls mit untergeordneten Mengen eines acyclischen Kohlensäureesters der Formel IV



30

in der

Z¹ und Z² unabhängig voneinander jeweils C₁-C₈-Alkyl bedeuten,

35

und einem C₁-C₁₃-Alkanol, dessen Kohlenstoffgerüst durch 1 oder 2 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen und/oder durch Hydroxy substituiert sein kann, oder einem C₃-C₆-Alkenol in Gegenwart eines Alkali- oder Erdalkalialkanolats als Base

40

umsetzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man ein C₁-C₁₃-Alkanol verwendet.

45 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Alkalialkanolat als Base verwendet.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man einen cyclischen Kohlensäureester der Formel III, in der L Ethylen oder 1,2-Propylen, bedeutet, verwendet.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung bei einer Temperatur von 20 bis 180°C durchführt.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man
10 die Umsetzung mit 1 bis 50 mol Alkanol, jeweils bezogen auf ein Moläquivalent Aminogruppen im Triazin der Formel II, vornimmt.
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man
15 die Umsetzung mit 0,1 bis 10 mol cyclischem Kohlensäureester, jeweils bezogen auf ein Moläquivalent Aminogruppen im Triazin der Formel II, vornimmt.
8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man
20 die Umsetzung mit 0,1 bis 10 Moläquivalent Alkali- oder Erdalkalialkanolat, jeweils bezogen auf ein Moläquivalent Aminogruppen im Triazin der Formel II, vornimmt.
9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man
25 dass man Triazin II und Alkanol vorlegt und dann in beliebiger Reihenfolge Alkali- oder Erdalkalialkanolat, in festem Zustand und/oder gelöst in Alkanol, und Kohlensäureester zudosiert, wobei die Dosierung von Alkali- oder Erdalkalialkanolat und Kohlensäureester vollständig vor Reaktionsbeginn oder teilweise vor Reaktionsbeginn und teilweise nach Reaktionsbeginn erfolgen kann.
10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass 0 bis
35 25 mol-% der cyclischen Kohlensäureester der Formel III durch acyclische Kohlensäureester der Formel IV ersetzt sein können.

Verfahren zur Herstellung von Alkoxycarbonylamino-triazinen

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von Alkoxycarbonylamino-triazinen durch Umsetzung von Di- oder Triaminotriazinen mit cyclischen Kohlensäureestern und gegebenenfalls mit untergeordneten Mengen von acyclischen Kohlen-

10 säureestern in Gegenwart eines Alkanols und eines Alkali- oder Erdalkalialkanolats als Base.

Aus der EP-A-624 577 ist die Herstellung von Alkoxycarbonylamino-triazinen durch Umsetzung von Triazinen, beispielsweise Melamin, mit acyclischen Kohlensäureestern in Gegenwart einer Base bekannt. In der Regel wird dort Melamin mit einem Kohlensäureester, z.B. Dimethylcarbonat, in Gegenwart des dem Kohlensäureester zugrundeliegenden Alkanols, hier z.B. Methanol, und in Gegenwart eines Alkaliakanolats, basierend auf dem Kohlensäureester

20 zugrundeliegenden Alkanol, hier z.B. Methanol, als Base zur Reaktion gebracht. Es wird weiterhin beschrieben, Melamin z.B. mit Dimethylcarbonat in Gegenwart eines höheren Alkohols, beispielsweise Butanol oder 2-Ethylhexanol, und des entsprechenden Natriumalkanolats, hier z.B. Natriumbutanolat oder Natrium-

25 (2-ethylhexanolat) als Base umzusetzen.

Dem Fachmann wird in der EP-A-624 577 die Lehre vermittelt, dass das dort beschriebene Verfahren ausschließlich mit acyclischen Kohlensäureestern durchgeführt werden kann.

30

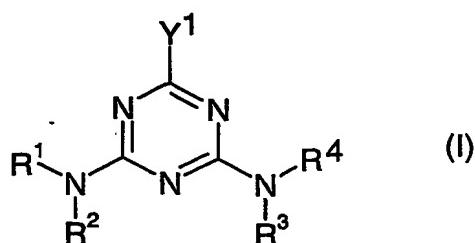
Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es nun, ein neues Verfahren zur Herstellung von Alkoxycarbonylamino-triazinen bereitzustellen, das einfach durchzuführen ist und das die Herstellung eines großen Spektrums von Mischungen von gemischt funktionalisierten und/oder isomeren Alkoxycarbonylamino-triazinen in hoher Ausbeute und Reinheit mittels der industriell leicht zugänglichen cyclischen Kohlensäureester erlaubt.

Es wurde nun gefunden, dass die Herstellung von Alkoxycarbonyl-

40 amino-triazinen der Formel I

2

5



10 in der

Y¹ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder Halogen substituiertes Phenyl oder einen Rest der Formel NR⁵R⁶ und

15

R¹, R², R³, R⁴, R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff oder einen Rest der Formel COOX oder X, worin X für C₁-C₁₃-Alkyl, dessen Kohlenstoffgerüst durch 1 oder 2 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen und/oder durch

20

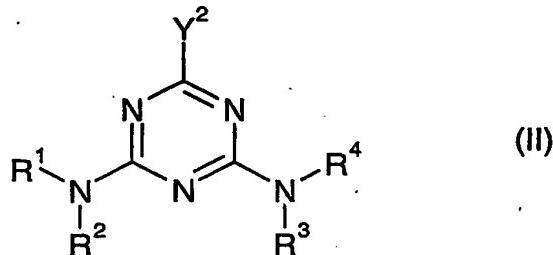
Hydroxy substituiert sein kann, oder C₃-C₆-Alkenyl steht, bedeuten,

mit der Maßgabe, dass in Formel I mindestens einer der Reste R¹ bis R⁴, oder wenn Y¹ für NR⁵R⁶ steht, mindestens einer der Reste

25 R¹ bis R⁶ COOX bedeutet;

durch Umsetzung eines Triazins der Formel II

30



35

in der

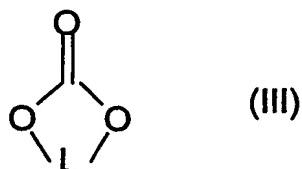
40 Y² Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, Amino oder gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder Halogen substituiertes Phenyl bedeutet, und

45 R¹ bis R⁴ jeweils die obengenannte Bedeutung besitzen,

mit der Maßgabe, dass in Formel II, wenn Y² nicht für Amino steht, mindestens einer der Reste R¹ bis R⁴ Wasserstoff bedeutet,

mit Kohlensäureestern in Gegenwart eines Alkohols und einer Base
5 vorteilhaft gelingt, wenn man das Triazin der Formel II mit einem cyclischen Kohlensäureester der Formel III

10



(III)

15

in der
15 L Ethylen, 1,2- oder 1,3-Propylen oder 1,2-, 1,4- 2,3-, oder 1,3-Butylen bedeutet,

sowie gegebenenfalls mit untergeordneten Mengen eines acyclischen
20 Kohlensäureesters der Formel IV



in der

25

Z¹ und Z² unabhängig voneinander jeweils C₁-C₈-Alkyl bedeuten,

und einem C₁-C₁₃-Alkanol, dessen Kohlenstoffgerüst durch 1 oder 2 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen und/oder durch

30 Hydroxy substituiert sein kann, oder einem C₃-C₆-Alkenol in Gegenwart eines Alkali- oder Erdalkalialkanolats als Base umsetzt.

Alle in den hier aufgeführten Formeln enthaltenen Alkylreste können sowohl geradkettig als auch verzweigt sein.

35

Reste Y¹, Y², X, Z¹ und Z² sind z.B. Methyl, Ethyl, Propyl, Iso-propyl, Butyl, Isobutyl, sec-Butyl oder tert-Butyl.

Reste X, Z¹ und Z² sind weiterhin z.B. Pentyl, Isopentyl, Neo-pentyl, tert-Pentyl, Hexyl, 2-Methylpentyl, Heptyl, Octyl, 2-Ethylhexyl und Isooctyl.

Reste X sind weiterhin z.B. Nonyl, Isononyl, Decyl, Isodecyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Isotridecyl, 2-Methoxyethyl,
45 2-Ethoxyethyl, 2-Propoxyethyl, 2-Butoxyethyl, 2- oder 3-Methoxypropyl, 2- oder 3-Ethoxypropyl, 2- oder 3-Propoxypropyl, 2- oder 4-Methoxybutyl, 2- oder 4-Ethoxybutyl, 3,6-Dioxaheptyl,

3,6-Dioxaoctyl, 3,7-Dioxaoctyl, 4,7-Dioxaoctyl, 2- oder 3-Butoxypropyl oder 2-4-Butoxybutyl, 2-Hydroxyethyl, 2- oder 3-Hydroxypropyl, 2- oder 4-Hydroxybutyl, 3-Hydroxybut-2-yl, Allyl, Methallyl, Ethallyl, 2-, 3- oder 4-Penten-1-yl oder 2-, 3-, 4- oder 5-Hexen-1-yl. (Die obigen Bezeichnungen Isooctyl, Isononyl, Isodecyl und Isotridecyl sind Trivialbezeichnungen und stammen von den nach der Oxo-Synthese erhaltenen Alkoholen - vgl. dazu Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, Vol. A 1, Seiten 290 bis 293, sowie Vol. A 10, Seiten 284 und 10 285.)

Reste Y¹ und Y² sind weiterhin z.B. Phenyl, 2-, 3- oder 4-Methylphenyl, 2-, 3- oder 4-Ethylphenyl, 2,4-Dimethylphenyl, 2-, 3- oder 4-Methoxyphenyl, 2-, 3- oder 4-Ethoxyphenyl, 2,4-Dimethoxyphenyl, 2-, 3- oder 4-Fluorphenyl oder 2-, 3- oder 4-Chlorphenyl.

Geeignete Alkanole, die im erfindungsgemäßen Verfahren zur Anwendung gelangen können, sind beispielsweise Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, Butanol, Isobutanol, sec-Butanol, tert-20 Butanol, Pentanol, Isopentanol, Neopentanol, tert-Pentanol, Hexanol, 2-Methylpentanol, Heptanol, Octanol, 2-Ethylhexanol, Isooctanol, Nonanol, Isononanol, Decanol, Isodecanol, Undecanol, Dodecanol, Tridecanol, Isotridecanol, 2-Methoxyethanol, 2-Ethoxyethanol, 2-Propoxyethanol, 2-Butoxyethanol, 2- oder 3-Methoxypropanol, 2- oder 3-Ethoxypropanol, 2- oder 3-Propoxypropanol, 2- oder 4-Methoxybutanol, 2- oder 4-Ethoxybutanol, 3,6-Dioxaheptanol, 3,6-Dioxaoctanol, 3,7-Dioxaoctanol, 4,7-Dioxaoctanol, 2- oder 3-Butoxypropanol oder 2- oder 4-Butoxybutanol zu nennen.

30 Geeignete C₃-C₆-Alkenole, die im erfindungsgemäßen Verfahren zur Anwendung gelangen können, sind beispielsweise Allylalkohol, Methallylalkohol, Ethallylalkohol, 2-, 3- oder 4-Penten-1-ol oder 2-, 3-, 4- oder 5-Hexen-1-ol.

35 Bevorzugt ist die Verwendung von C₁-C₁₃-Alkanolen, wobei die Verwendung von C₁-C₇-Alkanolen besonders zu nennen ist.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Alkohole können entweder einzeln oder auch als Mischungen untereinander zur 40 Anwendung gelangen. Im letzteren Fall können die Anzahl der Mischungspartner sowie die Mischungsverhältnisse beliebig sein.

Wenn in der Folge Alkanol oder Alkanolat erwähnt werden, so umfassen diese Begriffe auch die obengenannten Alkenole oder Alke-45 nolate.

Geeignete Alkali- oder Erdalkalialkanolate, die erfindungsgemäß zur Anwendung gelangen können, sind z.B. die Lithium-, Natrium-, Kalium-, Magnesium- oder Calciumsalze der oben näher bezeichneten Alkanole. Die Verwendung von Alkalimethanolaten, insbesondere von 5 Natriummethanolat ist bevorzugt.

Alkali- oder Erdalkalialkanolat kann entweder in festem Aggregatzustand oder in gelöster oder suspendierter Form zur Anwendung gelangen.

10

Bevorzugte Lösungsmittel/Verdünnungsmittel sind in diesem Fall insbesondere die oben näher bezeichneten Alkohole, allein oder als Mischung untereinander. Es können jedoch auch andere an sich bekannte und übliche inerte Verdünnungsmittel zur Anwendung 15 gelangen.

Eine Verfahrensweise unter Verwendung eines Katalysators ist ebenfalls möglich.

- 20 Beispielsweise können Phasentransferkatalysatoren der Art, wie sie z.B. in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, Vol. A 19, Seiten 239 bis 248, beschrieben sind, verwendet werden.
- 25 Weitere Katalysatoren können Metallsalze oder -komplexe sein, vorzugsweise Oxide, Chalkogenate, Carbonate oder Halogenide der Alkali-, Erdalkali- oder Übergangsmetalle. Zu nennen sind hier beispielsweise insbesondere Lithiumchlorid, Magnesiumchlorid oder Natriumcarbonat.
- 30 Im erfindungsgemäßen Verfahren kommen je Moläquivalent Aminogruppen im Triazin der Formel II in der Regel 1 bis 50 mol, vorzugsweise 3 bis 30 mol, Alkanol zur Anwendung.
- 35 Weiterhin kommen im erfindungsgemäßen Verfahren je Moläquivalent Aminogruppen im Triazin der Formel II in der Regel 0,1 bis 10 mol, vorzugsweise 1 bis 3 mol, cyclischer Kohlensäureester der Formel III zur Anwendung.
- 40 Weiterhin kommen im erfindungsgemäßen Verfahren je Moläquivalent Aminogruppen im Triazin der Formel II in der Regel 0,1 bis 10 mol, vorzugsweise 1 bis 7 Moläquivalent, Alkali- oder Erdalkalialkanolat zur Anwendung.

- 45 Falls das erfindungsgemäße Verfahren in Gegenwart eines Katalysators durchgeführt wird, kommen im allgemeinen 10^{-10} bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 10^{-3} bis 1 Gew.-%, Katalysator, jeweils

bezogen auf das Gewicht des Triazins der Formel II, zur Anwendung.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird im allgemeinen bei einer
5 Temperatur von 20 bis 180°C, vorzugsweise 50 bis 100°C, durchgeführt.

Man arbeitet üblicherweise unter atmosphärischem Druck, wobei jedoch die Anwendung von erhöhtem Druck, in der Regel bis zu 8 bar,
10 möglich ist.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird mit cyclischen Kohlensäureestern der Formel III sowie gegebenenfalls mit untergeordneten Mengen an acyclischen Kohlensäureestern durchgeführt. Untergeordnete Mengen im erfindungsgemäßen Sinn bedeutet, dass bis zu 15 30 mol-% der cyclischen Kohlensäureester der Formel III durch acyclische Kohlensäureester der Formel IV ersetzt sein können.

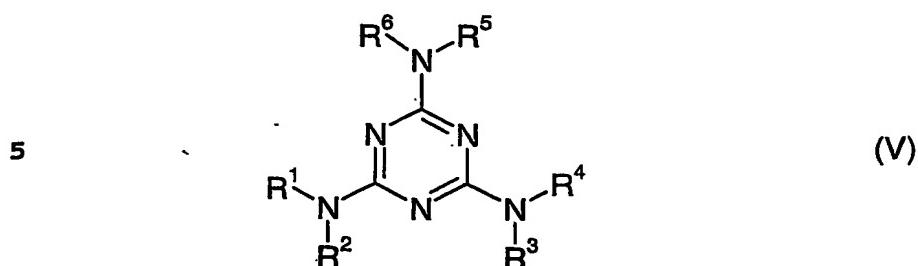
Bevorzugt ist eine Verfahrensweise in der 0 bis 25 mol-%,
20 vorzugsweise 0 bis 10 mol-% der cyclischen Kohlensäureester der Formel III durch acyclische Kohlensäureester der Formel IV ersetzt sein können.

Falls im erfindungsgemäßen Verfahren auch acyclische Kohlensäure-
25 ester der Formel IV zur Anwendung gelangen, sind solche bevorzugt, in der Z¹ und Z² unabhängig voneinander jeweils C₁-C₄-Alkyl bedeuten.

Von besonderem Interesse ist die Verwendung von Triazinen der
30 Formel II, in der Y² Amino bedeutet als Edukt im erfindungsgemäßen Verfahren, wobei die Verwendung von Melamin (2,4,6-Triamino-1,3,5-triazin) ganz besonders hervorzuheben ist.

Von besonderem Interesse ist weiterhin die Verwendung eines
35 cyclischen Kohlensäureester der Formel III, in der L Ethylen oder 1,2-Propylen, insbesondere Ethylen, bedeutet.

Von ganz besonderem Interesse ist die Herstellung von Alkoxy carbonylamino-triazinen der Formel V



10

R¹ bis R⁶ jeweils die obengenannte Bedeutung besitzen, mit der Maßgabe, dass drei dieser Reste jeweils Wasserstoff und die restlichen drei dieser Reste jeweils einen Rest der Formel COOX bedeuten, worin X die obengenannte Bedeutung besitzt, mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Alkoxy carbonylamino-triazi-
nen kann in verschiedenen Varianten (A-F) erfolgen.

Vorteilhaft wird das erfundungsgemäße Verfahren so durchgeführt, dass man Triazin II und Alkanol vorlegt und dann in beliebiger Reihenfolge Alkali- oder Erdalkalialkanolat, in festem Zustand 25 und/oder gelöst in Alkanol, und Kohlensäureester zudosiert, wobei die Dosierung von Alkali- oder Erdalkalialkanolat und Kohlen- säureester vollständig vor Reaktionsbeginn oder teilweise vor Reaktionsbeginn und teilweise nach Reaktionsbeginn erfolgen kann. Durch Abdestillieren gewisser Mengen von Alkanol aus dem Reakti- 30 onsgemisch vor und/oder während der Reaktion kann die Einstellung gewünschter Alkanolverhältnisse bewirken.

In der Variante A) werden Triazin II, Alkanol und das gelöste Alkali- oder Erdalkalialkanolat zusammengegeben und anschließend bei erhöhter Temperatur (in der Regel 30 bis 85°C) Kohlensäure-esther hinzugegeben.

In Variante B) werden alle Komponenten vor Reaktionsbeginn vorgelegt.

40 In Variante C) werden Triazin II, Alkanol und Kohlensäureester vorgelegt und ein Teil des Alkali- oder Erdalkalialkanolats, das teilweise in gelöster und teilweise in festem Zustand vorliegt, vor Reaktionsbeginn und der Rest nach Reaktionsbeginn zudosiert.

In Variante D) werden Triazin II, Alkanol und Kohlensäureester vorgelegt und ein Teil des Alkali- oder Erdalkalialkanolats, das entweder in gelöster Form oder in festem Zustand vorliegt, vor Reaktionsbeginn und der Rest nach Reaktionsbeginn zudosiert.

5

In Variante E) werden vor oder während der Reaktion Katalysatoren zugegeben.

10 In Variante F) werden vor oder während der Reaktion unterschiedliche Alkalialkanolate zugegeben (z.B. Lithiumalkanolat und Natriumalkanolat).

Die Reaktionsführung kann auch derart erfolgen, daß Melamin während der Reaktion stufenweise oder kontinuierlich zudosiert wird.

15

Das erfindungsgemäße Verfahren kann in üblichen Reaktionsapparaturen, z.B. einem Kessel- oder Rohrreaktor, durchgeführt werden. Wenn man das neue Verfahren so durchführt, dass das Molverhältnis Triazin der Formel II:Alkanol möglichst hoch ist, ist die 20 Verwendung Apparaten mit Mischwirkung bei hochviskosen oder inhomogenen Reaktionsmischungen, z.B. Knetreaktoren, bevorzugt. Auch die Verwendung von selbstreinigenden Apparaten mit Mischwirkung ist möglich. Solche Apparate sind an sich bekannt und handelsüblich. Geeignete Reaktoren dieser Art sind z.B. der Kammerreaktor, 25 der Kreislaufreaktor oder der Schneckenreaktor.

Vorteilhaft findet die Aufarbeitung des resultierenden Reaktionsgemisches in Abwesenheit zusätzlicher Lösungsmittel statt.

30 Dazu wird die alkanolische Reaktionsmischung direkt mit Säure, entweder durch Zudosieren von Säure oder durch Überführung der Reaktionsmischung in eine geeignete Säure, in Kontakt gebracht.

Die Säure kann dabei konzentriert zugegeben werden, und die 35 Zugabe von Wasser während oder nach der Zudosierung der Säure erfolgen. Insbesondere bei Verwendung von wässrigen oder hochkonzentrierten Säuren muss während der Dosierung eine geeignete Durchmischung gewährleistet werden. Zum Ansäuern des Reaktionsgemisches können alle üblichen und industriell verfügbaren organischen und anorganischen Säuren in beliebiger Konzentration, vorzugsweise als 30 bis 85 gew.-%ige wässrige Lösungen, verwendet werden. Vorzugsweise verwendet man Mineralsäuren, deren Salze eine hohe Wasserlöslichkeit aufweisen, wie Salpetersäure, Schwefelsäure oder Phosphorsäure, aber auch die Carbonsäure Ameisen- 45 säure ist hier zu nennen.

Nach der Zugabe von Säure zum Reaktionsgemisch bilden sich eine wässrige, auch die Diole der Formel HO-L-OH, in der L die obenannte Bedeutung besitzt, enthaltende Phase und eine alkanolische Phase, die von einander getrennt werden. Die Trennung der Phasen 5 ist temperatur- und pH-Wert-abhängig, so dass die Zugabe von zusätzlichem Wasser bei einer Temperatur von 10 bis 70°C, bevorzugt von 15 bis 50°C, und bei einem pH-Wert von 0 bis 8, bevorzugt von 2 bis 5, erfolgt.

- 10 Die Zielprodukte resultieren direkt als 10 bis 80 gew.-%ige alkanolische Lösung. Durch anschließendes Einengen der alkanolischen Phase wird gleichzeitig mitgeschlepptes Wasser z. T. azeotrop (z.B. bei Butanol) entfernt, so dass weitere Trocknungs- 15 schritte, z.B. der Zusatz von Trocknungsmittel, nicht erforderlich sind.

Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches kann nach Neutralisation mit einer beliebigen Säure selbstverständlich auch durch Extraktion, Waschen und/oder durch Filtration erfolgen.

- 20 Das neue Verfahren, das sowohl in kontinuierlicher wie auch in diskontinuierlicher Arbeitsweise vorgenommen werden kann, liefert die Zielprodukte in hoher Ausbeute und Reinheit. Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die Verwendung von 25 cyclischen Kohlensäureestern, die gegenüber den acyclischen Kohlensäureestern sicherheitstechnisch als problemlos gelten.

Bei den mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens erhältlichen Alkoxycarbonylamino-triazinen handelt es sich um wertvolle Lack- 30 rohstoffe.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern.

Alle Reaktionen wurden unter Feuchtigkeitsausschluss durchgeführt. Bei Alkylcarbonylamino-triazin-Gemischen ließen sich die einzelnen Komponenten mittels HPLC (20 µl Schleife; UV-Detektor (250 nm); 1 ml/min, Acetonitril : wässr. Kalium-dihydrogenphosphat (0,05 mol/l) = 1:1; Säule Purospher-RP18e) trennen. Die Mengenangaben der Komponenten in den folgenden Beispielen erfolgt in 40 Flächenprozent (A.-%). Die Stoffidentifikation erfolgte durch hochauflösende Massenspektrometrie, teilweise in Form einer direkten HPLC-MS-Kopplung oder mittels ¹H- und ¹³C-Kernresonanzspektroskopie.

Beispiel 1

31,5 g (0,25 mol) Melamin, 1200 ml Butanol, 88,1 g (1 Mol) Ethylenkarbonat und 94,5 g (1,75 mol) Natriummethanolat (fest) wurden bei einer Temperatur von 20°C vorgelegt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung auf ca. 70°C erhitzt und weitere 120 Minuten bei ca. 70°C geführt. Nach Abkühlen der Mischung auf ca. 30°C wurden unter Röhren 367,6 g (1,75 mol) wässrige Salpetersäure (30 gew.-%ig) zugegeben. Die wässrige Phase wurde abgetrennt und die organische homogene Phase weitere 3 mal mit je 300 ml Wasser gewaschen. Durch Einengen der organischen Phase resultierte eine 50 gew.-%ige butanolische Produktlösung, die überwiegend 2,4,6-Tris(butoxycarbonylamino)-1,3,5-triazin (30,2 A-%), 2-Methoxycarbonylamino-4,6-bis(butoxycarbonylamino)-1,3,5-triazin (35,5 A-%), 2,4-Bis(butoxycarbonylamino)-6-amino-1,3,5-triazin (7,3 A-%), 2,4-Bis(methoxycarbonylamino)-6-butoxycarbonyl-amino-1,3,5-triazin (12,1 A-%), 2-Butoxycarbonylamino-4-methoxy-carbonylamino-6-amino-1,3,5-triazin (5,9 A-%) und Tris(methoxycarbonylamino)-1,3,5-triazin (4 A-%) enthielt (HPLC, ¹H-, ¹³C-NMR).

20

Beispiel 2

Beispiel 2 wurde analog Beispiel 1 durchgeführt, jedoch betrug die Reaktionstemperatur 75°C. Nach 120 Minuten enthielt die Reaktionsmischung überwiegend 2,4,6-Tris(butoxycarbonylamino)-1,3,5-triazin (33,6 A-%), 2-Methoxycarbonylamino-4,6-bis(butoxycarbonylamino)-1,3,5-triazin (32,1 A-%), 2,4-Bis(butoxycarbonylamino)-6-amino-1,3,5-triazin (9,1 A-%), 2,4-Bis(methoxycarbonylamino)-6-butoxycarbonylamino-1,3,5-triazin (8,8 A-%), 2-Butoxycarbonylamino-4-methoxycarbonylamino-6-amino-1,3,5-triazin (5,3 A-%) und Tris(methoxycarbonylamino)-1,3,5-triazin (4,5 A-%)

Beispiel 3

35 31,5 g (0,25 mol) Melamin, 112 ml Butanol, 88,1 g (1 Mol) Ethylenkarbonat und 151,3 g (1,75 mol) Natriummethanolat (fest) wurden bei einer Temperatur von 20°C in einen Knetreaktor (List-Reaktor) gefüllt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung 1 Stunde bei 75°C geknetet. Durch direkte Analyse der Reaktionsmischung ließen sich die Hauptkomponenten der Mischung identifizieren als 2,4,6-Tris(methoxycarbonylamino)-1,3,5-triazin, 2-Butoxycarbonylamino-4,6-bis(methoxycarbonylamino)-1,3,5-triazin und 2,4-Bis(butoxycarbonylamino)-6-methoxycarbonyl-amino-1,3,5-triazin, 2,4,6-Tris(butoxycarbonylamino)-1,3,5-triazin, (HPLC, HPLC-MS).

Beispiel 4

29 g (0,23 mol) Melamin, 976 ml Butanol, 81 g (0,92 mol) Ethylen-carbonat und 87 g (1,61 mol) Natriummethanolat (fest) wurden bei einer Temperatur von 20°C vorgelegt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung auf ca. 70 °C erhitzt und weitere 120 Minuten bei ca. 70°C gerührt. Nach Abkühlen der Mischung auf ca. 30°C wurden unter Rühren 338 g (1,61 mol) wässrige Salpetersäure (30 gew.-%) zugegeben. Die wässrige Phase wurde abgetrennt und die organische homogene Phase weitere 3 mal mit je 300 ml Wasser gewaschen. Durch Einengen der organischen Phase resultierte eine 50 gew.-%ige butanolische Produktlösung, die überwiegend 2,4,6-Tris(butoxycarbonylamino)-1,3,5-triazin (29,3 A-%), 2-Methoxycarbonylamino-4,6-bis(butoxycarbonylamino)-1,3,5-triazin (37,5 A-%), 2,4-Bis(butoxycarbonylamino)-6-amino-1,3,5-triazin (6,3 A-%), 2,4-Bis(methoxycarbonylamino)-6-butoxycarbonyl-amino-1,3,5-triazin (13,2 A-%), 2-Butoxycarbonylamino-4-methoxy-carbonylamino-6-amino-1,3,5-triazin (5,8 A-%) und Tris(methoxycarbonylamino)-1,3,5-triazin (4,7 A-%) enthielt (HPLC, ^1H -, ^{13}C -NMR).

Beispiel 5

29,0 g (0,23 mol) Melamin, 1200 ml Butanol, 72,9 g (0,83 Mol) Ethylenkarbonat 8,3 g (0,09 mol) Dimethylcarbonat und 87,0 g (1,61 mol) Natriummethanolat (fest) wurden bei einer Temperatur von 20°C vorgelegt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung auf ca. 80°C erhitzt und weitere 120 Minuten bei ca. 80°C gerührt. Nach Abkühlen der Mischung auf ca. 30°C wurden unter Rühren 338,2 g (1,61 mol) wässrige Salpetersäure (30 gew.-%) zugegeben. Die wässrige Phase wurde abgetrennt und die organische homogene Phase weitere 3 mal mit je 300 ml Wasser gewaschen. Durch Einengen der organischen Phase resultierte eine 50 gew.-%ige butanolische Produktlösung, die überwiegend 2,4,6-Tris(butoxycarbonylamino)-1,3,5-triazin (27,3 A-%), 2-Methoxycarbonyl-amino-4,6-bis(butoxycarbonylamino)-1,3,5-triazin (33,9 A-%), 2,4-Bis(butoxycarbonylamino)-6-amino-1,3,5-triazin (6,9 A-%), 2,4-Bis(methoxycarbonylamino)-6-butoxycarbonylamino-1,3,5-triazin (12,6 A-%), 2-Butoxycarbonylamino-4-methoxycarbonylamino-6-amino-1,3,5-triazin (4,9 A-%) und Tris(methoxycarbonylamino)-1,3,5-triazin (8,0 A-%) enthielt (HPLC, ^1H -, ^{13}C -NMR).

Verfahren zur Herstellung von Alkoxycarbonylamino-triazinen

Zusammenfassung

5

Verfahren zur Herstellung von Alkoxycarbonylamino-triazinen durch Umsetzung von Di- oder Triaminotriazinen mit cyclischen Kohlen- säureestern und gegebenenfalls mit untergeordneten Mengen von acyclischen Kohlensäureestern in Gegenwart eines Alkohols und
10 eines Alkali- oder Erdalkalialkanolats als Base.

15

20

25

30

35

40

45